

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D06M 15/507	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/15749 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1992 (17.09.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00426 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1992 (27.02.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 07 283.9 7. März 1991 (07.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EICKEN, Ulrich [DE/DE]; Gillesshütte 39c, D-4052 Korschenbroich (DE). MATHIS, Raymond [FR/DE]; Sandstr. 16, D-4000 Düsseldorf 12 (DE). BIALAS, Norbert [DE/DE]; Am Norfbach 45, D-4047 Dormagen (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: SPINNING PREPARATIONS FOR MAN-MADE FILAMENT FIBRES (54) Bezeichnung: SPINNPRÄPARATIONEN FÜR SYNTHETISCHE FILAMENTFASERN (57) Abstract <p>Spinning preparations containing a gliding agent with improved biodegradability are disclosed. The gliding agents are block copolyesters obtained from hydrophilic polyethylene glycols and hydrophobic diolene, chosen from the group of the polypropylene glycols, polytetrahydrofuranes, polycaprolactone diols, hydration products of castor acid esters, 1,2-alkane diols, alpha, omega-alkane diols and/or dimer diols as well as aliphatic dicarboxylic acids with 2 to 36 carbon atoms linking blocks A) and B), their anhydrides, their esters of lower alcohols with 1 to 8 carbon atoms and/or carboxylic acid diesters of lower alcohols with 1 to 8 carbon atoms.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben werden Spinnpräparationen, die ein Gleitmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit enthalten, wobei das Gleitmittel Blockcopolyester sind. Die Blockcopolyester sind hergestellt aus hydrophilen Polyethylenglykolen und hydrophoben Diolen, ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, 1,2-Alkandiole, alpha,omega-Alkandiole und/oder Dimerdiole sowie die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

"Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern"

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern, die als Gleitmittel Polyester mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil enthalten. Bei den Polyestern handelt es sich um Blockcopolymere von hydrophilen Polyethylenglykolen und hydrophoben Diolen, ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, Dimerdiole, 1,2-Alkandiole und alpha,omega-Alkandiole, sowie um die Polyethylenglykole und hydrophoben Diole verknüpfende mehrwertige Carbonsäuren und/oder deren Derivate.

Alle synthetischen Chemiefasern werden sofort nach dem Filamentbildungsprozeß mit Präparationsmitteln versehen, die für die Weiterverarbeitung der Fasern unentbehrlich sind. Diese in der deutschsprachigen Literatur zumeist als "Spinnpräparationen" bezeichneten Präparationsmittel (vergleiche Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Band 23, Seiten 7-9, Verlag Chemie, Weinheim 1983) vermitteln den Filamenten die erforderlichen Gleiteigenschaften zwischen den Filamenten untereinander und zwischen den Filamenten und den Führungselementen der Spinnmaschinen. Neben der Glätte und dem Fadenschluß werden von den Faserherstellern meist

...

noch folgende Bedingungen an Spinnpräparationen gestellt: antistatische Wirkung, gute Benetzung des Filamentes, Temperaturbeständigkeit, keine Metallkorrosion, keine Ablagerungen an den Streck- und Texturierorganen, leichte Entfernbarekeit von der Faser und physiologische Unbedenklichkeit. Da die Gleitmittel bei der Entfernung von der Faser, z. B. vor dem Färben, ins Abwasser gelangen können, sind biologisch abbaubare Gleitmittel wünschenswert.

Die Gleitmittel in den Spinnpräparationen sollen vor allem den Filamenten die erforderlichen Gleiteigenschaften verleihen. Gleichzeitig müssen die Gleitmittel aber temperaturbeständig, nicht korrosiv, von der Faser leicht entfernbar und physiologisch unbedenklich sein, damit die Anforderungen an die Spinnpräparationen erfüllt werden können. Typische Gleitmittel für Spinnpräparationen sind pflanzliche, tierische und mineralische Öle oder auch synthetische Ester, Silicone, Polyether, ethoxylierte Fettsäuren und dgl. (vergleiche Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 23, Seiten 7-9, Verlag Chemie, Weinheim 1983).

Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern sollten zudem hohen thermischen Beanspruchungen standhalten, wie sie bei der Texturierung von Polyester- und Polyamidfasern auftreten. Dementsprechend werden als Gleitmittel derartiger Spinnpräparationen häufig sogenannte Esteröle, das heißt Ester höherer Fettsäuren mit langkettigen Fettalkoholen, verwendet. Anstelle der temperaturbeständigen Esteröle können gemäß der japanischen Offenlegungsschrift JP-A-02/068367 (vgl. Chemical Abstracts, Vol. 113:25510f) auch Blockcopolymere von Polyethylenoxid-Polypropylenoxid, die sogenannten Pluronic, eingesetzt werden. Pluronic vermögen bei höheren Temperaturen rückstandslos zu depolymerisieren. Bei der Texturierung ist dies von besonderem Vorteil, da Ablagerungen an

...

Filamenten und Texturierorganen vermieden werden. Jedoch entweichen beim Texturieren die Bruchstücke der Pluronics, wie Aldehyde, in die Atmosphäre, was schädlich für Mensch und Umwelt sein kann. Des weiteren haben die Pluronics den gravierenden Nachteil, daß sie so gut wie nicht biologisch abbaubar sind.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP-A-63/235576 (vgl. Chemical Abstracts, Vol. 110:156049y) sind Spinnpräparationen für Polyesterfasern bekannt auf Basis von Polyestern, hergestellt aus Dicarbonsäuren, Monocarbonsäuren sowie Tetrahydrofuran-Alkylenoxid-Random-Copolymeren. Jedoch sind auch diese biologisch nur schlecht abbaubar. Gemäß der japanischen Offenlegungsschrift JP-A-62/006982 (vgl. Chemical Abstracts, Vol. 107:79426c) verleihen aufgetragene Polyester aus Terephthalsäure, Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid sowie ggf. Monocarbonsäuren oder einwertigen Alkoholen synthetischen Fasern verbesserte "bindability" und "weavability". Einen Hinweis auf die Bedeutung eines hydrophoben und hydrophilen Molekülteils in Polyester ist nicht zu entnehmen. Auch handelt es sich ausschließlich um Polyester auf Basis der aromatischen Terephthalsäure, die biologisch nur schlecht abbaubar ist.

Polyester mit hydrophilen und hydrophoben Molekülteilen aus Monoalkoholen, Dicarbonsäuren, sekundären Alkoholen, Polyethylenoxid und ggf. Polypropylenoxid sind als Emulgatoren in epoxidharzhaltigen Schichten für Kohlenstoff- und Glasfasern aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-03 93 665 bekannt. Nach der derartigen Lehre ist es erfindungswesentlich, daß die Polyester am Polymerenende die Polyethylenoxid-Einheiten aufweisen, da nur endständige Polyethylenoxid-Einheiten einen hydrophilen Charakter aufweisen würden. Nebenbei sind diese Schichten aus einem Epoxidharz und

...

den Polyestern als Spinnpräparationen für synthetische Fasern gänzlich ungeeignet, da die klebrigen Epoxidharze die synthetischen Filamente zu sehr verkleben, wodurch es zu Fadenbrüchen kommt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern bereitzustellen, die Gleitmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit enthalten. Zudem sollen die Gleitmittel aufgrund eines hydrophoben Molekülteils gute Gleiteigenschaften und mittels eines hydrophilen Molekülteils leicht in Wasser eingearbeitet werden können. Eine leichte Entfernbarekeit von der Faser und möglichst hohe Temperaturbeständigkeiten sollen ebenfalls von den Gleitmitteln erfüllt werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Spinnpräparationen mit Blockcopolyestern, die über Estergruppen miteinander verbundene hydrophobe Diole und die hydrophilen Polyethylenglykole enthalten, die gestellte Aufgabe erfüllen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern, enthaltend ein Gleitmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus den Blöcken

- A) Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 20 000 und
- B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylen-glykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, 1,2-Alkandiole, alpha,omega-Alkandiole und/oder Dimerdiole und

...

die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß enthaltenden Blockcopolyester erfolgt durch Veresterung bzw. Umesterung der Kohlensäurediester, der Dicarbonsäuren, deren Ester und/oder deren Anhydriden mit den hydrophilen Polyethylenglykolen (Block A) und den hydrophoben Diolen (Block B), vorzugsweise in Anwesenheit eines Veresterungskatalysators und unter Entfernung des gegebenenfalls entstehenden Reaktionswassers bzw. des freigesetzten Alkohols der Ester. Allgemeine Hinweise zur Führung einer Veresterungsreaktion sind beispielsweise Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 91 (1980), Verlag Chemie Weinheim, Seiten 91-96 zu entnehmen.

Im Rahmen der Erfindung werden zum Aufbau der Blockcopolyester Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 450 bis 20 000, vorzugsweise 600 bis 3 000, insbesondere von 800 bis 2 000, als hydrophile Diole (Block A) eingesetzt. Polyethylenglykole sind handelsübliche Produkte und werden technisch beispielsweise durch basenkatalysierten Angriff von Alkoholat-Anionen an Ethylenoxid unter Ringöffnung und Polymerisation erhalten (vergleiche Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19 (1980), Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 31-38). Innerhalb des angegebenen Molekulargewichtsbereichs können die Polyethylenglykole mit verschiedenen Molekulargewichten in beliebigen Mischungen als Block A genommen werden. Möglich ist auch die Mitverwendung von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten von 62 bis kleiner 450 in untergeordneten Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% - bezogen auf Gesamtmenge an Polyethylenglykol. Für die

...

Emulgierbarkeit der Blockcopolyester ist ein Verzicht auf Polyethylenglykolanteile mit Molekulargewichten unter 450 von Vorteil. Werden jedoch bei Raumtemperatur flüssige, nicht-kristalline Blockcopolyester gewünscht, empfiehlt es sich, Polyethylenglykole mit den niedrigen Molekulargewichten in den angegebenen Mengen mitzuverwenden.

Zum Aufbau der erfindungsgemäß enthaltenden Blockcopolyester werden als Block B hydrophobe Diole, ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureester, 1,2-Alkandiole, α,ω -Alkandiole und/oder Dimerdiole, eingesetzt. Polypropylenglykole sind handelsübliche Produkte und werden technisch analog den Polyethylenglykolen in Anwesenheit von Basen als Katalysatoren unter Polymerisation mit beliebigen Molmassen hergestellt. Um gute Gleiteigenschaften der erfindungsgemäßen Spinnpräparation zu gewährleisten, ist es von Vorteil, Polypropylenglykole mit Molekulargewichten von 400 bis 8 000, vorzugsweise von 600 bis 4 000 zu wählen, obgleich auch Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Polypropylenglykole mit Molekulargewichten bis 400 in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% - bezogen auf Gesamtmenge an hydrophoben Diolen - toleriert werden können.

Polytetrahydrofurane sind ebenfalls handelsübliche Produkte und können durch ringöffnende Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden (siehe Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19 (1980), Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 297-299). Geeignete Polytetrahydrofurane haben ein Molekulargewicht zwischen 200 bis 8 000, vorzugsweise 800 bis 6 000.

Polycaprolactondiole sind ebenfalls handelsübliche Produkte und können durch ringöffnende Polymerisation von 6-Caprolacton mit aliphatischen und/oder aromatischen Diolen, beispielsweise nach dem sogenannten Interlox-Verfahren in Gegenwart von Lewis-Säuren oder organischen Säuren, als Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 20 °C bis etwa 150 °C hergestellt werden. Aufgrund der biologischen Abbaubarkeit werden bevorzugt Polycaprolactondiole, die durch ringöffnende Polymerisation mittels alpha,omega-aliphatischen Diolen mit 2 bis 36 C-Atomen, vorzugsweise geradkettigen, gesättigten, aliphatischen Diolen mit 2 bis 22 C-Atomen hergestellt worden sind. Prinzipiell sind jedoch alle Polycaprolactondiole mit Molekulargewichten von 400 bis 4 000 geeignet.

Hydrierungsprodukte von Ricinussäureester werden unter dem Namen Loxanol^R von der Anmelderin vertrieben. Es handelt sich hierbei um Diole, die durch vollständige Hydrierung der Ricinusfettsäureester, vorzugsweise der Ricinusfettsäuremethylester, erhalten werden.

Die als hydrophobe Diole geeigneten 1,2-Alkandiole sind aus Gründen der biologischen Abbaubarkeit vorzugsweise aliphatische, gesättigte 1,2-Alkandiole und insbesondere zudem unverzweigter Natur. Derartige 1,2-Alkandiole sind leicht zugänglich, beispielsweise durch sauer katalysierte Ringöffnung von endständig epoxidierten Alkanen mit Wasser (siehe Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 7 (1980); Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 227-235). Bevorzugt werden aliphatische, gesättigte, unverzweigte 1,2-Alkandiole mit 2 bis 24 C-Atomen, wie 1,2-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,2-Tetradecandiol, 1,2-Hexadecandiol, 1,2-Octadecandiol und/oder deren technischen Mischungen.

...

Alpha,omega-Alkandiole verfügen endständig über zwei Hydroxylgruppen und sind durch Hydrierung der entsprechenden Dicarbonsäuren, deren Herstellung im folgenden noch beschrieben wird, zugänglich. Ebenfalls aus Gründen der biologischen Abbaubarkeit werden aliphatische, gesättigte, unverzweigte alpha,omega-Alkandiole bevorzugt. Gute Gleiteigenschaften werden in dieser hydrophoben Gruppe bei alpha,omega-Alkandiolen mit 6 bis 22 C-Atomen beobachtet. Besonders bevorzugt sind 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,14-Tetradecandiol, 1,16-Hexadecandiol, 1,18-Octadecandiol und/oder deren technische Mischungen.

Die ebenfalls als hydrophobe Diole möglichen Dimerdiole können durch Hydrierung von dimeren Fettsäuren und/oder deren Estern gemäß der deutschen Auslegeschrift DE-B-17 68 313 hergestellt werden. Als Edukte eignen sich Polymerisationsprodukte von einwertigen, ein- und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren und/oder deren Estern, die gewünschtenfalls in untergeordneten Mengen gesättigte Komponenten enthalten können. Geeignete Polymerisationsprodukte leiten sich von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Palmitolinsäure, Elaidinsäure und/oder Erucasäure und/oder Estern der vorgenannten Fettsäuren und niederen aliphatischen Alkoholen, und/oder aus Talg, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl oder Baumwollsaatöl gewonnen Fettsäuregemischen ab. Insbesondere geeignet sind Dimeralkohole mit 24 bis 36 C-Atomen, die durch Hydrierung der Dimerfettsäuren auf Basis von ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen zugänglich sind.

Selbstverständlich können beliebige Mischungen der aufgezählten hydrophoben Diole zum Aufbau der Blockcopolyster eingesetzt werden. Gute Eigenschaften werden erzielt, wenn die hydrophoben Diole ausgewählt sind aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem

...

Molekulargewicht von 400 bis 8 000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8 000, Polycaprolactondiole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4 000, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, alpha,omega-aliphatischen Alkandiolen mit 6 bis 22 C-Atomen und/oder Dimerdiolen mit 24 bis 36 C-Atomen. Bevorzugt werden die bereits näher beschriebenen Polypropylenglykole mit Molekulargewichten von 400 bis 8 000 und/oder Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von 200 bis 8 000 und insbesondere ausschließlich Polypropylenglykole mit Molekulargewichten von 400 bis 8 000. Werden niedrigviskose Blockcopolyester gewünscht, ist es von Vorteil, die hydrophilen und hydrophoben Diole (Block A und B) mit monofunktionellen Alkoholen, vorzugsweise mit monofunktionellen aliphatischen, gesättigten Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen in Mengen von 0,01 bis 20 mol% - bezogen auf Gesamtdiolmenge - abzumischen.

Zum Aufbau der Blockcopolyester werden die hydrophilen Polyethylenglykole mit den hydrophoben Diolen (Block B) über Estergruppen mittels aliphatischer Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern der aliphatischen Dicarbonsäuren von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern niedriger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen verbunden.

Aliphatische Dicarbonsäuren können beispielsweise durch oxidativen Abbau höherer Monocarbonsäuren oder auch durch Carbonylierung erhalten werden. Eine Übersicht über Herstellungsarten mit Literaturzitaten sind Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 10 (1980), Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 135-143 zu entnehmen. Kohlensäurediester lassen sich nach den im Houben Weyl "Methoden der organischen Chemie", 4. Auflage, Band E4, Seite 66, folgende genannten Verfahren herstellen. Zur Umesterung sind Koh-

...

lensäurediester niedriger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen wie Dimethyl-, Di-n-Propyl-, Diisopropyl- und/oder Di-2-Ethylhexylcarbonat geeignet. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren werden bevorzugt gesättigte alpha,omega-Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure, Thapissäure, Phellogensäure und/oder Tetratriacontandisäure. An Stelle der aufgezählten alpha,omega-Dicarbonsäuren, bzw. in Abmischung mit diesen, können selbstverständlich auch deren Anhydride und/oder Ester, vorzugsweise Ester von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen eingesetzt werden. Anstelle oder in Abmischung mit den bevorzugten alpha,omega-Dicarbonsäuren können auch Dimerfettsäuren zur Verbindung der Blöcke A und B eingesetzt werden. Dimerfettsäuren werden, wie bereits erwähnt, durch Polymerisation von einfach- und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren und unter deren Estern, die gewünschtenfalls neben ungesättigten Komponenten auch gesättigte Komponente enthalten können, in Anwesenheit von Basen als Katalysatoren hergestellt. Obgleich aufgrund ihrer verzweigten Struktur nicht bevorzugt, eignen sich Dimerfettsäuren auf Basis von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Palmitoleinsäure, Eladinsäure und/oder Erucasäure. Besonders bevorzugt werden die Blöcke A) und B) mit vorzugsweise alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, Estern von alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen und niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Anhydriden der alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen verbunden. Selbstverständlich ist es möglich, die aufgezählten Kohlensäurediester, aliphatischen Dicarbonsäuren, deren Anhydride und/oder Ester mit aromatischen Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure in Mengen von 0,01 bis 25

...

mol% - bezogen auf aliphatische Dicarbonsäuren - zu verstehen, obgleich damit die biologische Abbaubarkeit verschlechtert wird.

Werden wiederum niedrigviskose Blockcopolyester gewünscht, so kann man - analog wie bei den Diolen - monofunktionelle aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 22 C-Atomen in Mengen von 0,01 bis 20 mol% - bezogen auf Dicarbonsäure - begeben.

Ganz besonders bevorzugt werden Spinnpräparationen, dessen Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus

- A) Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 600 bis 3 000, vorzugsweise 800 bis 2 000, und
- B) hydrophoben Diolen ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8 000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8 000, Polycaprolactondiole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4 000, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, alpha,omega-aliphatische Alkandiole mit 2 bis 24 C-Atomen und die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen alpha,omega-Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden und/oder deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.

Ganz besonders bevorzugt werden von diesen Spinnpräparationen, dessen Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei

- B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8 000 und Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8 000, insbesondere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8 000, darstellt.

Die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen enthalten Blockcopolyester als Gleitmittel, wobei sowohl die Gleiteigenschaften der Gleitmittel als auch die Emulgierfähigkeit der Gleitmittel mitbestimmt werden durch das Gewichtsverhältnis des hydrophilen Blocks A und des hydrophoben Blocks B. Noch ausreichende Gleiteigenschaften können beobachtet werden, wenn das Gewichtsverhältnis der Blöcke A:B 90:10, bis 1:99, beträgt. Steigende Mengen an hydrophilen Polyethylenglykolen verbessern die Emulgierbarkeit; gut emulgierbare Blockcopolyester werden bei Gewichtsverhältnissen der Blöcke A:B von 20:80 erhalten.

Das Molekulargewicht und der Polymerisationsgrad in den Blockcopolyestern wird vor allem durch die molaren Verhältnisse der Hydroxylgruppen der Diole (OH) zu den Carboxylgruppen der Dicarbonsäuren, deren Anhydride, Ester und/oder Kohlensäurediester (COOH) bestimmt. Ausreichende Molekulargewichte erhält man, wenn man die molaren Verhältnisse an Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen OH:COOH im Bereich von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 1,5:1 bis 1:1,5 wählt. Bevorzugt werden höhere Molekulargewichte der Blockcopolyester, so daß sich molare Verhältnisse von OH:COOH im Bereich von 1,2:1 bis 0,8:1 empfehlen.

Die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen können in Abmischung mit den beschriebenen Blockcopolyestern als Gleitmittel weitere aus dem Stand der Technik bekannte Gleitmittel enthalten, wie Mineralöle, Fettsäureester mit 8 bis 22 C-Atomen im Fettsäurerest und 1 bis 22 C-Atomen im Alkoholrest, beispielsweise Palmitinsäuremethylester, Isobutylstearat und/oder Talgfettsäure-2-Ethylhexylester, Polyolcarbonsäureester, beispielsweise Kokosfettsäureester von Glycerin und/oder alkoxylierten Glycerinen, Silikone, beispielsweise Dimethylpolysiloxan und/oder Polyalkylenglykole, bei-

...

spielsweise Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischpolymere (Chemiefasern, Textil-Industrie, 1977, Seite 335). Neben den Gleitmitteln können die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen Emulgatoren, Netzmittel und/oder Antistatika sowie ggf. die üblichen Hilfsmittel wie pH-Wert-Regulantien, Fadenschlußmittel, Bakterizide und/oder Korrosionsschutzmittel enthalten. Als Emulgatoren, Netzmittel und/oder Antistatika, kommen anionische, kationische und/oder nichtionische Tenside in Betracht, wie Mono- und/oder Diglyceride, beispielsweise Glycerinmono- und/oder Glycerindioleat, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Fette, Öle, Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen und/oder C₈-C₁₈-Alkylphenole, beispielsweise Ricinusöl mit 25 mol Ethylenoxid (EO) und/oder C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit 8 mol Propylenoxid und 6 mol EO, gewünschtenfalls alkoxylierte C₈-C₂₄-Fettsäuremono- und/oder diethanolamide, beispielsweise gegebenenfalls ethoxyliertes Ölsäuremono- und/oder diethanolamid, Talgfettsäuremono- und/oder diethanolamid und/oder Kokosfettsäuremono- und/oder diethanolamid, Alkali- und/oder Ammoniumsalze alkoxylierter, vorzugsweise ethoxylierter und/oder propoxylierter, gegebenenfalls endgruppenverschlossener C₈-C₂₂-Alkyl- und/oder C₈-C₂₂-Alkylenalkoholsulfonate, Umsetzungsprodukte aus gegebenenfalls alkoxylierten C₈-C₂₂-Alkylalkoholen mit Phosphorpentoxid oder Phosphoroxychlorid in Form ihrer Alkali-, Ammonium- und/oder Aminsäure, beispielsweise Phosphorsäureester von ethoxylierten C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen, neutralisiert mit Alkanolamin, Alkali- und/oder Ammoniumsalze von C₈-C₂₂-Alkylsulfosuccinaten, beispielsweise Natriumdioctylsulfosuccinat und/oder Aminoxiden, beispielsweise Dimethyldodecylaminoxid. Bei dieser beispielhaften Aufzählung ist zu berücksichtigen, daß eine Vielzahl der genannten Substanzen nicht nur eine Funktion sondern auch mehrere Funktionen, besitzen können, so kann ein Antistatikum gleichzeitig als Emulgator wirken.

...

Fakultative Bestandteile können die üblichen Hilfsstoffe sein. Als Fadenschlußmittel sind die aus dem Stand der Technik bekannten Polyacrylate, Fettsäuresarcoside und/oder Mischpolymerisate mit Maleinsäureanhydrid (Melliand Textilberichte (1977), Seite 197) und/oder Polyurethane gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-38 30 468, pH-Wert-Regulantien, beispielsweise C₁-C₄-Carbonsäuren und/oder C₁-C₄-Hydroxycarbonsäuren wie Essigsäure und/oder Glykolsäure, Alkalihydroxide wie Kaliumhydroxid und/oder Amine wie Triethanolamid, Bakterizide und/oder Korrosionsschutzmittel möglich.

Die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen werden durch intensives Vermischen der Blockcopolyester als Gleitmittel sowie gegebenenfalls weiterer Gleitmittel, Emulgatoren, Netzmittel, Antistatika und/oder üblicher Hilfsstoffe bei 18 bis 25 °C hergestellt.

Wie in der Textilindustrie üblich, werden die Spinnpräparationen in Form ihrer wäßrigen Dispersionen auf die synthetischen Filamentfasern unmittelbar nach Austritt aus der Spinn Düse appliziert. Die Spinnpräparationen, die eine Temperatur zwischen 18 und 60 °C haben, werden dabei mit Hilfe von Auftragswalzen oder Dosierpumpen über geeignete Applikatoren aufgebracht. Bevorzugt werden Spinnpräparationen in Form ihrer wäßrigen Dispersion, die einen Gesamtaktivsubstanzgehalt zwischen 3 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, aufweisen. Bezogen auf den Gesamtaktivsubstanzgehalt enthalten die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen

- 35 bis 100 Gew.-% Gleitmittel,
- 0 bis 65 Gew.-% Emulgatoren, Antistatika und/oder Netzmittel
- 0 bis 10 Gew.-% pH-Wert-Regulantien, Bakterizide und/oder Korrosionsschutzmittel,

...

wobei die Mengen so gewählt werden müssen, daß sie sich auf 100 Gew.-% addieren. Die in dieser Aufzählung genannten Gleitmittel umfassen die beschriebenen Blockcopolyester ebenso wie die aus dem Stand der Technik bekannten Gleitmittel mit der Maßgabe, daß mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 100 Gew.-% und insbesondere 100 Gew.-% der Gleitmittel, Blockcopolyester sind.

Die Auftragsmenge der Spinnpräparationen in Form ihrer wäßrigen Dispersion liegt in dem für die Textilindustrie üblichen Bereich zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Filamentfasern. Mit den erfindungsgemäßen Spinnpräparationen werden die synthetischen Filamentfasern Polypropylen, Polyester und/oder Polyamid alleine oder auch in Mischung versehen. Die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen vermitteln den synthetischen Filamentfasern die erforderlichen Gleiteigenschaften. Auch während der Texturierung der synthetischen Filamentfasern beweisen die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen genügend hohe thermische Stabilitäten, so daß keine bzw. nur geringe unerwünschte Ablagerungen auf den Filamentfasern und/oder den Texturierorganen festzustellen ist. Auch die Einkräuselung der in den erfindungsgemäßen Spinnpräparationen behandelten synthetischen Filamentfasern ist leicht möglich und beständig. Besondere Vorteile zeigen die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen aber vor allem in ihrer verbesserten biologischen Abbaubarkeit.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Blockcopolyestern, hergestellt aus den Blöcken

- A) Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 20 000 und
- B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylen-glykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrie-

...

rungsprodukte von Ricinusfettsäureestern, 1,2-Alkandiole, alpha,omega-Alkandiole und/oder Dimerdiole und die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen als Gleitmittel in Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern.

Einzelheiten zu den verwendeten Blockcopolyestern, ggf. in Abmischung mit weiteren Gleitmitteln, Emulgatoren, Netzmitteln, Antistatika und/oder üblichen Hilfsmitteln sind aus dem Vorstehenden ebenso zu entnehmen, wie Einsatzmenge und Applikation der verwendeten Blockcopolyester.

B e i s p i e l e

A. Herstellung der Blockcopolyester

Beispiel 1 a - 1 d (Stufenweise Kondensation mit Anhydriden)

In einem Dreihalskolben versehen mit Rührer, Rückflußkühler, Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung wurden 902 g Polypropylenglykol (mittleres Molekulargewicht 1000) und

1 a) 84,6 g Bernsteinsäureanhydrid

1 b) 91,7 g Bernsteinsäureanhydrid

1 c) 78,6 g Bernsteinsäureanhydrid

1 d) 104,8 g Bernsteinsäureanhydrid

1 Stunde bei 150 °C gerührt. Dazu wurden unter Stickstoff 0,25 g Zinn(II)octoat als Veresterungskatalysator, 220 g Polyethylenglykol (mittleres Molekulargewicht 1000) und 100 ml Xylol zugefügt und langsam auf 200 °C bis 220 °C, erwärmt. Entstehendes Wasser wurde azeotrop abdestilliert, bis der Blockcopolyester eine Restsäurezahl

1 a) SZ = 3

1 b) SZ = 4,2

1 c) SZ = 3,8

1 c) SZ = 6,0

aufwies. Zuletzt wurde Xylol im Vakuum entfernt. Man erhielt wachsartige, selbstemulgierbare Blockcopolyester.

Beispiel 2 a und 2 b (Ein-Topf Kondensation mit Dicarbonsäure)

In einem wie in Beispiel 1 versehenen Dreihalskolben wurden in einem N₂-Strom unter Rühren 902 g Polypropylenglykol (MG 1000), 220 g Polyethylenglykol (MG 1000), 0,25 g Zinn(II)octoat, 100 ml

...

Xylol sowie 92,7 g Bernsteinsäure (Beispiel 2 A) oder 114,7 g Adipinsäure (Beispiel 2 B) langsam auf 200 °C aufgeheizt. Das Wasser wurde azeotrop abdestilliert, bis der Blockcopolyester eine Restsäurezahl SZ = 2 (Beispiel 2 A) bzw. SZ = 2,9 (Beispiel 2 B) aufwies. Nach Entfernung von Xylol erhielt man wachsartige selbstemulgierbare Blockcopolyester.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 225 g Polypropylenglykol (MG 1000), 100 g Bernsteinsäureanhydrid, 0,25 g Zinn(II)octoat, 880 g Polyethylenglykol (MG 1000) und 100 ml Xylol umgesetzt. Das Wasser wurde so lange azeotrop abdestilliert, bis der Blockcopolyester eine Restsäurezahl SZ = 6 aufwies. Man erhielt einen wachsartigen Blockcopolyester, der als 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser opaleszierendes Aussehen zeigt.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 840 g Polytetrahydrofuran (mittleres Molekulargewicht 1000), 100 g Bernsteinsäureanhydrid, 0,25 g Zinn(II)octoat, 210 g Polyethylenglykol (MG 1000) und 100 ml Xylol umgesetzt. Es wurde anschließend Wasser azeotrop abdestilliert, bis der Blockcopolyester eine Restsäurezahl SZ = 7,5 aufwies. Nach Entfernung des Xylols erhielt man einen wachsartigen Blockcopolyester.

Für die Herstellung einer wäßrigen Dispersion wurden 10 g des Blockcopolyesters in 30 g Isopropanol gelöst und 60 g Wasser anschließend eingerührt. Man erhielt eine feinteilige, stabile Dispersion.

...

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden 525 g 1,10-Decandiol, 292 g Bernsteinsäureanhydrid, 0,25 g Zinn(II)octoat, 225 g Polyethylenglykol (MG 1000) und 100 ml Xylol umgesetzt. Anschließend wurden 51 ml Wasser azeotrop abdestilliert, bis die Restsäurezahl des Blockcopolyesters $SZ = 3$ war. Der Blockcopolyester ließ sich nach Aufschmelzen und Erwärmen auf 50 °C in Wasser emulgieren.

Beispiel 6

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung wurden 902 g Polypropylenglykol (MG 1000), 118 g Diethylcarbonat, 220 g Polyethylenglykol (MG 1000) und 1,2 g Umesterungskatalysator Swedcat 5, Firma Swedstab, unter Rühren im Stickstoffstrom langsam innerhalb von 6 Stunden auf 200 °C aufgeheizt und Ethanol abdestilliert, bis sich kein Kondensat mehr bildete. Auf diese Weise wurden 77 ml Ethanol (67 % der theoretischen Menge) als Destillat aufgefangen. Man erhielt einen wachsartigen Blockcopolyester, der in Wasser eine feinteilige Dispersion ergibt. Dazu werden 10 Gew.-% Blockcopolyester mit 90 Gew.-% Wasser dispergiert.

B. Anwendungsbeispiele

Auf Polyesterfilamente (Garnart: pre-orientated yarn-PES; Feinheit: dtex 167, Filamentzahl: f 34; Spinnengeschwindigkeit 3300 m/Min) wurde eine 7,5 gew.-%ige Spinnpräparation an Blockcopolyester der verschiedenen Beispiele in Wasser aufgetragen (Ölaufgabe 0,35 Gew.-%).

...

Folgende Parameter wurden bestimmt:

- dynamische Reibungskoeffizienten gegen Keramik bei einer Geschwindigkeit von 2 und 200 m/min, gemessen am Rothschild F-Meter (Klima 20 °C, 65 % relative Feuchte)
- elektrostatische Aufladung an Keramik bei einer Geschwindigkeit von 2 und 200 m/min, gemessen an Eltex Induktivvoltmeter (Klima: 20 °C, 65 % relative Feuchte)
- stick/slip gemessen am Rothschild F-Meter (Umschlingung: 3, mm/min: 20) des gestreckten und ungestreckten Filamentes
- Einkräuselung gemessen nach Tex-Techno an Texto-Mat M
- die Heizer- und Scheibenbeurteilung der Texturierorgane (Texturiermaschine der Fa. Barmag; Heizer: M-Typ; Keramikscheiben Anordnung 1-7-1 bei 220 °C) erfolgte durch subjektive Notenvergabe (1 = sehr gut, 6 = schlecht)
- thermische Beständigkeit gemessen als Masseverlust nach der Thermogravimetric Analyses-Methode (TGA) Thermal Analyst mit Therma-waage TGA 951, DuPont, in % und als oxidative Zersetzung nach der Methode der Differential Scanning Colourimetrie (DSC) mit thermal Analyst 2100 mit DuPont Modul DSC 910, in °C.
- biologische Abbaubarkeit nach dem "geschlossenen Flaschentest" gemäß Dr. Fischer, Fette-Seifen-Anstrichmittel Nr. 1 (1963), Seiten 37-42.

...

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, zeigen die Spinnpräparationen mit den erfindungsgemäßen Blockcopolyester im Vergleich zu den handelsüblichen vergleichbare Gleiteigenschaften, Stick/Slip-Werte, Einkräuselungen sowie Heizer- und Scheibenbeurteilungen. Die elektrischen Aufladungen sind zwar etwas schlechter, aber durchaus in akzeptablen Bereichen, die durch Zusätze von Antistatika auf gewünschtes Niveau angehoben werden können. Auch die thermische Beständigkeit (siehe Tabelle 2) entspricht den hohen Anforderungen der Faserhersteller. Den handelsüblichen Produkten eindeutig überlegen sind die Blockcopolyester in ihrer biologischen Abbaubarkeit (siehe Tabelle 3).

Tabelle 1: Eigenschaften des texturierten Garns

Gleitmittel nach	dynam. Reibungs- koeffizient (mue)		elektrostatische Aufladung		Einkräuselung in %	Heizer Note	Scheiben Note	Stick/Slip in cN
	2 m/min	200 m/min	2 m/min	200 m/min				
Bsp. 1 c	0,210	0,416	-5,5	-16,00	9,80	2,5	3,5	4,5
Bsp. 2 b	0,193	0,409	0,32	-13,80	12,74	3,5	3,0	5,0
Vergleich*	0,207	0,412	-3,9	- 1,9	13,21	3,5	4,5	8

*Vergleich = 7,5 Gew.-%ige Spinnpräparation, Gleitmittel: Random-Copolymer aus Trimethylolpropan mit 18 mol EO und 28 mol PO;

Tabelle 2: Thermische Stabilität der reinen Blockcopolyester

Gleitmittel	oxidat. Zersetzung DSC bei °C	Masseverlust nach TGA bei 240 °C in %
Vergleich*	133	24
Bsp. 2 b	141	35
Bsp. 1 d	132	23
Bsp. 1 c	n.b.	30

* Trimethylolpropan · 18 EO · 28 PO

Tabelle 3: Biologische Abbaubarkeit der reinen Blockcopolyester

	Abbaubarkeit
Bsp. 1 c	30 %
Bsp. 3	> 80 %
Bsp. 4	33 %
Bsp. 6	30 %
Vergleich: Pluronic L64, Blockcopolyether mit 60 Gew.-% PO und 40 Gew.-% EO- Einheiten, MG 2900	0 %

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern, enthaltend ein Gleitmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus den Blöcken
A) Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 20 000 und
B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, 1,2-Alkandiole, alpha,omega-Alkandiole und/oder Dimerdiole und die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.
2. Spinnpräparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei die Blöcke A) und B) mit Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, Estern von alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen und niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Anhydriden der alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen verbunden werden, vorzugsweise mit alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, Estern von alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen und niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Anhydriden

...

der alpha,omega-aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen.

3. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei Block B

B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8 000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8 000, Polycaprolactondiole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4 000, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, alpha,omega-aliphatischen Alkandiolen mit 6 bis 22 C-Atomen und/oder Dimerdiolen mit 24 bis 36 C-Atomen darstellt.

4. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei Block B)

B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8 000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8 000 und insbesondere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 600 bis 4 000, darstellt.

5. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus

A) Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 600 bis 3 000, vorzugsweise 800 bis 2 000, und

B) hydrophoben Diolen ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8 000,

...

Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8 000, Polycaprolactondiole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4 000, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, alpha,omega-aliphatische Alkandiole mit 2 bis 24 C-Atomen und

die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen alpha,omega-Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden und/oder deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.

6. Spinnpräparationen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8 000 und Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8 000, insbesondere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8 000, darstellt.
7. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus den Diolen der Blöcke A) und B) und verbindenden Dicarbonsäuren, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen von 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen in einem molaren Verhältnis von OH zu COOH von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 1,5:1 bis 1:1,5 und insbesondere 1,2:1 bis 0,8:1.
8. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus den Blöcken A) und B) in einem Gewichtsverhältnis von 90:10 bis 1:99.

...

9. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnpräparationen in Mengen von 35 bis 100 Gew.-% Gleitmittel enthalten, wobei mindestens 50 Gew.-% der Gleitmittel Blockcopolyester sind.
10. Verwendung von Blockcopolyestern, hergestellt aus den Blöcken
 - A) Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 20 000 und
 - B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinusfettsäureestern, 1,2-Alkandiole, alpha,omega-Alkandiole und/oder Dimerdiole und die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlen-säurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen als Gleitmittel in Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00426

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.5 D06 M 15/507		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.5	C 10 M D 06 M	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	GB, A, 1455091 (TOYO BOSEKI) 10 November 1976, see whole document	1
A	GB, A, 1172085 (TEIJIN) 26 November 1969, see whole document	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
16 June 1992 (16.06.92)		20 July 1992 (20.07.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9200426
SA 56663

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 13/07/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 1455091	10-11-76	US-A- 4104222	01-08-78
GB-A- 1172085	26-11-69	DE-A,B,C 1644724	01-07-71
		FR-A- 1502969	
		NL-C- 136133	
		NL-A- 6614948	24-04-67
		US-A- 3619276	09-11-71

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/00426

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.C1.5 D 06 M 15/507		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	C 10 M D 06 M	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	GB,A,1455091 (TOYO BOSEKI) 10. November 1976, siehe Insgesamt ---	1
A	GB,A,1172085 (TEIJIN) 26. November 1969, siehe Insgesamt -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16-06-1992		20. 07. 92
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		Maria Peis <i>Maria Peis</i>

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200426
SA 56663

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 13/07/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 1455091	10-11-76	US-A- 4104222	01-08-78
GB-A- 1172085	26-11-69	DE-A,B,C 1644724	01-07-71
		FR-A- 1502969	
		NL-C- 136133	
		NL-A- 6614948	24-04-67
		US-A- 3619276	09-11-71

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82